



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift DE 3130715 A1

21 Aktenzeichen:

P 31 30 715.9

22 Anmeldetag:

3. 8. 81

23 Offenlegungstag:

25. 2. 82

Behördeneigenthum

DE 3130715 A1

31 Unionspriorität: 29 33 31

07.08.80 JP P107781 80

11 Anmelder:

Nippon Kogaku K.K., Tokyo, JP

14 Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkelday, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal Tech;  
Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.;  
Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meister, W., Dipl.-Ing.;  
Hilgers, H., Dipl.-Ing.; Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Shizuo, Matsumaru; Kazufumi, Ishibashi, Sagamihara,  
Kanagawa, JP

## Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung

Die Erfindung betrifft ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer Streuung auf Basis eines  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Yb_2O_3$ -F-Systems, das frei von den schädlichen Stoffen Thorium und Cadmium ist und folgende Zusammensetzung in Gewichts-% hat:

$B_2O_3$	20-37
$La_2O_3$	34-60
$Yb_2O_3$	1-32
F	0,1- 7
$SiO_2$	0- 3
$R_2O$	0- 8

( $R_2O$  ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ , und  $K_2O$ )

RO

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO$ ,  $BaO$  und  $ZnO$ )

$Y_2O_3$	0-23
$ZrO_2$	0-11
$Ta_2O_5$	0-12
$Nb_2O_5$	0- 5
$PbO$	0- 6
$WO_3$	0-10
$Al_2O_3$	0- 4
$TiO_2$	0- 5
$GeO_2$	0-16
$Gd_2O_3$	0-12

(Der Fluorgehalt zeigt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff, wenn Glas 100% ist.)

(31 30 715 - 25.02.1982)

DE 3130715 A1

**Abstract**

3130715

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR &amp; PARTNER

**PATENTANWÄLTE**  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A GRUNECKER, DR. MD  
DR H KINKELDEY, DR. MD  
DR W STOCKMAIR, DR. MED. SC. (CALIFORNIA)  
DR K. SCHUMANN, DR. DENT  
P H JAKOB, DR. MS  
DR G BEZOLD, DR. DENT  
W MEISTER, DR. MD  
H HILGERS, DR. MD  
DR H MEYER-PLATH, DR. MD

8000 MUNICH 22  
MAXIMILIANSTRASSE 43

P 16 424

NIPPON KOGAKU K.K.  
2-3, Marunoushi 3-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo, Japan

3. August 1981

[illegible]

25 Patentansprüche

1) Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer Streuung, frei von Thorium und Gadolinium, das folgende Zusammensetzung in Gew.-% besitzt:

$$\text{B}_2\text{O}_3 \quad 20 - 37$$
$$\text{La}_2\text{O}_3 \quad 34 - 60$$
$$\text{Yb}_2\text{O}_3 \quad 1 - 32$$

F 0,1 - 7

SiO<sub>2</sub> 0 - 3

$$R_2O \quad \quad \quad 0 - 6$$

1 ( $R_2O$  ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  und  $K_2O$ )

RO 0 - 18

5

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO$ ,  $BaO$  und  $ZnO$ )

10	$Y_2O_3$	0 - 23
	$ZrO_2$	0 - 11
	$Ta_2O_3$	0 - 12
15	$Nb_2O_5$	0 - 5
	$PbO$	0 - 6
	$WO_3$	0 - 10
	$Al_2O_3$	0 - 4
	$TiO_2$	0 - 5
20	$GeO_2$	0 - 16
	$Gd_2O_3$	0 - 12

(Der Fluorgehalt zeigt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff, wenn Glas 100 % ist.)

25

2. Optisches Glas gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an F 0,5 - 7 Gew.-% beträgt.

3. Optisches Glas gemäß Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:

35	$B_2O_3$	24 - 37 Gew.-%
	$La_2O_3$	35 - 50 "
	$Yb_2O_3$	5 - 15 "
	F	0,1 - 4,1
	CaO	0 - 6
	SrO	0 - 2

3

1	BaO	0 - 8
	ZnO	0 - 8
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 11
5	ZrO <sub>2</sub>	0 - 7
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 12
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 5
	GeO <sub>2</sub>	0 - 16
10	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 12

4. Optisches Glas gemäß Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:

15	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26 - 37 Gew.-%
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 - 50
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 - 15
	F	0,1 - 2,5
20	SrO	0 - 2
	BaO	0 - 3
	ZnO	0 - 6
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7
25	ZrO <sub>2</sub>	0 - 7

30

35

0000

3130715

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A. GRÜNECKER, DPL.-ING.  
DR. H. KINKELDEY, DPL.-ING.  
DR. W. STOCKMAIR, DPL.-ING. & LIC. TECH.  
DR. K. SCHUMANN, DPL.-PHYS.  
P. H. JAKOB, DPL.-ING.  
DR. G. BEZOLD, DPL.-CHEM.  
W. MEISTER, DPL.-ING.  
H. HILBERS, DPL.-ING.  
DR. H. MEYER-PLATH, DPL.-ING.

8000 MUNCHEN 22  
MAXIMILIANSSTRASSE 43

P 16 424

20 Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger  
Streuung

25 Beschreibung

Die Erfindung betrifft optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung.

30 Bekanntes optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung enthielt in den meisten Fällen Thorium-oxid oder Cadmiumoxid als einen Bestandteil, der dem Glas einen hohen Brechungsindex und eine geringe  
35 Streuung so charakteristisch leiht. Thorium hat radioaktive Eigenschaften und ist deshalb wie Cadmium für den menschlichen Körper schädlich. Aus diesem Grunde soll die Verwendung solcher Stoffe bei der Glasherstellung vermieden werden. Anstelle von Thorium und

- 1 Cadmium ist Ytterbiumoxid bekannt als ein Bestandteil, der das Glas einen hohen Brechungsindex und eine niedrige Streuungscharakteristik verleiht (siehe japanische Patentveröffentlichung Nr. 25323/1978). Dieses Glas
- 5 besitzt aber nicht genügend Stabilität, um Entglasen zu verhindern und ist deshalb weder für die Produktion im industriellen Maßstab geeignet, noch ist die Abbe'sche Zahl ausreichend groß.
- 10 Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Streuung zu schaffen, dessen Grundlage ein Vierkomponentensystem  $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-F$  ist und das frei von Thorium und Cadmium ist und dessen Brechungsindex (nd) von 1,69
- 15 bis 1,81 reicht und dessen Abbe'sche Zahl 45 bis 59 beträgt. Die wichtigsten Grundzüge der Erfindung wurden umrissen, um die ausführliche Beschreibung verständlich zu machen und ihren Wert aufzuzeigen. Zusätzliche Merkmale der Erfindung, die anschließend beschrieben werden
- 20 bilden die Grundlage der Patentansprüche. Die Grundlage der vorliegenden Offenbarung kann leicht als Ausgangsbasis für verschiedene Möglichkeiten verwendet werden, um die einzelnen Absichten der Erfindung auszuführen. Es ist deshalb darauf hinzuweisen, daß die Pa-
- 25 tentansprüche auch solche gleichwertigen Ausführungen beinhalten, die nicht vom Inhalt und Rahmen der Erfindung abweichen.
- 30 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Vierkomponentensystem-Glas aus  $B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-F$ , dessen Zusammensetzung später erläutert wird, einen hohen Brechungsindex besitzt und eine bemerkenswerte niedrige Verflüssigungstemperatur hat im Vergleich zu den bekannten Dreikomponentensystem-Gläsern und deshalb erstaunlich
- 35 stabil gegen Entglasen ist und leicht und stabil im industriellen Maßstab hergestellt werden kann. Man hat auch gefunden, daß das Vierkomponentensystem-Glas einen

36.

- 1 hohen Brechungsindex und darüber hinaus eine niedrige Streuungscharakteristik, nämlich eine große Abbe'sche Zahl hat, die bei Gläsern der bekannten Zusammensetzung nicht erreicht wird und daß darüber hinaus dieses Glas leicht und stabil hergestellt werden kann. So hat z.B.
- 5 ein bekanntes Glas einen Brechungsindex von ungefähr 1,75 und eine maximale Abbe'sche Zahl von 53,4, während das erfindungsgemäße Glas bei gleichem Brechungsindex eine Abbe'sche Zahl hat, die bis 54,9 geht. Weiterhin
- 10 hat ein bekanntes Glas einen Brechungsindex von ungefähr 1,70 bei einer Abbe'schen Zahl von maximal 55,8, während die Abbe'sche Zahl eines erfindungsgemäßen Glases bei gleichem Brechungsindex bis zu 58,8 beträgt.
- 15 Es wurde außerdem gefunden, daß das gewünschte Glas stabiler und leichter hergestellt werden kann, wenn man dem Vierkomponentensystem-Glas aus  $B_2O_3$ - $La_2O_3$ - $Yb_2O_3$ -F noch einen Bestandteil, wie  $SiO_2$ ,  $R_2O$ , ( $R_2O$  ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ , und  $K_2O$ ),  $RO$  ( $RO$  ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  und  $ZnO$ ),  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $PbO$ ,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $GeO_2$  und  $Gd_2O_3$ ).
- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Glas mit folgender Zusammensetzung:

	$B_2O_3$	20 - 37 Gew.-%
30	$La_2O_3$	34 - 60
	$Yb_2O_3$	1 - 32
	F	0,1 - 7
	$SiO_2$	0 - 3
35	$R_2O$	0 - 6

( $R_2O$  ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von  $Li_2O_3$ ,  $Na_2O$  und  $K_2O$ )

1 RO O - 18

(RO ist eines oder eine Kombination von zwei oder mehreren von MgO, CaO, SiO, BaO und ZnO)

5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O - 23  
 ZrO<sub>2</sub> O - 11  
 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> O - 12  
 10 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> O - 5  
 PbO O - 6  
 WO<sub>3</sub> O - 10  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O - 4  
 15 TiO<sub>2</sub> O - 5  
 GeO<sub>2</sub> O - 16  
 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O - 12

20 (Der Gehalt an Fluor gibt die Höhe der Substitution mit Sauerstoff an, wenn Glas 100 % ist.)

Wenn der Gehalt an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weniger als 20 % ist, besitzt das Glas nicht genügend Stabilität gegen Entglasen und  
 25 wenn der Gehalt höher als 37 % ist, dann wird der Brechungsindex verringert, und es kann nicht für den gewünschten Zweck verwendet werden. Wenn der Gehalt an La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weniger als 34 % beträgt, wird der Brechungsindex herabgesetzt, und das Glas ist für diese Verwendung nicht geeignet: Übersteigt der Gehalt 60 %,   
 30 wird die Stabilität gegen Entglasen verringert. Beträgt der Gehalt an Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weniger als 1 % oder mehr als 32 %, dann wird die Stabilität gegen Entglasen verringert. Es verringert sich die Stabilität gegen Entglasen,   
 35 wenn der Gehalt an Fluor weniger als 0,1 % und mehr als 7 % beträgt. SiO<sub>2</sub> fördert die Stabilität gegen Entglasen und die chemische Beständigkeit; wenn der Ge-



8.

- 1 halt jedoch höher als 3 % ist, wird es beim Schmelzvorgang ungeschmolzen bleiben und das Schmelzen unerwünschterweise verlängern.  $R_2O$  verringert die Viskosität des Glases und erleichtert dadurch die Glasbildung;
- 5 bei einem Gehalt von mehr als 6 % wird jedoch die Stabilität gegen Entglasen verringert.  $RO$  verbessert die Stabilität gegen Entglasen; wenn der Gehalt jedoch über 18 % übersteigt, wird die Stabilität gegen Entglasen reduziert.  $Y_2O_3$  erhöht die Abbe'sche Zahl des Glases
- 10 und verbessert die chemische Beständigkeit; wenn der Gehalt jedoch 23 % übersteigt, wird die Stabilität gegen Entglasen verringert.  $ZrO_2$  erhöht den Refraktionsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 11 %, wird die Stabilität gegen
- 15 Entglasen verringert.  $Ta_2O_5$  erhöht den Brechungsindex des Glases, die Stabilität gegen Entglasen und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 12 %, wird die Abbe'sche Zahl verringert, und das Glas wird dadurch für den Verwendungszweck unbrauchbar.
- 20  $Nb_2O_3$  erhöht den Brechungsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; übersteigt der Gehalt 5 %, wird es in zunehmenden Maße gefärbt und dadurch nicht mehr verwendbar.  $PbO$  erhöht den Brechungsindex des Glases; ist der Gehalt jedoch höher als 6 %, wird es
- 25 gefärbt und dadurch nicht mehr verwendbar.  $WO_3$  erhöht den Brechungsindex und die Stabilität gegen Entglasen; ist der Gehalt jedoch höher als 10 %, wird es zunehmend gefärbt und nicht mehr verwendbar.  $Al_2O_3$  erhöht die chemische Beständigkeit; übersteigt der Gehalt jedoch
- 30 4 %, wird der Brechungsindex reduziert, und das Glas wird für die gewünschte Anwendung ungeeignet.  $TiO_2$  erhöht den Brechungsindex des Glases und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt jedoch höher als 5 %, wird es gefärbt und dadurch unbrauchbar.  $GeO_2$  erhöht
- 35 die Stabilität gegen Entglasen; ist der Gehalt jedoch höher als 16 %, wird das Glas instabil gegen Entglasen.

## 8.9.

- 1  $Gd_2O_3$  erhöht den Brechungsindex und die chemische Beständigkeit; ist der Gehalt aber höher als 12 %, wird das Glas unbeständig gegen Entglasen.
  
- 5 Glas mit den nachfolgenden Zusammensetzungen übertrifft hinsichtlich der Stabilität gegen Entglasen die erfindungsgemäßen Gläser mit den vorgenannten Zusammensetzungsbereichen:
 

10	$B_2O_3$	24 - 37 Gew.-%
	$La_2O_3$	35 - 50
	$Yb_2O_3$	5 - 15
	F	0,1 - 4,1
15	$CaO$	0 - 6
	$SrO$	0 - 2
	$BaO$	0 - 8
	$ZnO$	0 - 8
	$Y_2O_3$	0 - 11
20	$ZrO_2$	0 - 7
	$Ta_2O_5$	0 - 12
	$Nb_2O_5$	0 - 5
	$GeO_2$	0 - 16
25	$Gd_2O_3$	0 - 12

Glas der folgenden Zusammensetzung ist noch besser hinsichtlich der Stabilität gegen Entglasen:

- 30
 

$B_2O_3$	26 - 37 Gew.-%
$La_2O_3$	35 - 50
$Yb_2O_3$	9 - 15
  
- 35
 

F	0,1 - 2,5
$SrO$	0 - 2

7  
10.

1	BaO	0 - 3
	ZnO	0 - 6
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7
5	ZrO <sub>2</sub>	0 - 7

Das erfindungsgemäße Glas kann unter Verwendung eines Oxids, Carbonats, Nitrats oder Fluorids als Ausgangsmaterial einer jeden Komponente hergestellt werden.

10 Man wiegt das gewünschte Gewichtsverhältnis ab, mischt die Komponente sorgfältig, gibt das Gemisch in einen Platinschmelztiegel und erhitzt in einem elektrischen Ofen auf 1200 - 1400° C, rührt und homogenisiert es, nachdem es geschmolzen und gereinigt ist und gießt es  
15 dann in eine eiserne Gießform.

Die Zusammensetzung (in Gewichtsprozent), die Brechungs-  
indices (nd) und die Abbe'schen Zahlen (vd) einzelner  
Ausführungsformen des optischen Glases sind in Tabelle 1  
20 zusammengestellt.

25

30

35

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,23	30,51	29,74	25,64	35,69	30,02	31,56	34,23	33,93	28,06	20,05
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,32	49,15	55,79	43,58	56,00	54,97	58,88	39,52	37,03	37,81	47,60
Vb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,45	20,34	4,47	30,78	8,31	15,01	9,56	12,00	12,40	9,35	7,81
PbO	0,64	1,46	1,91	2,18	1,78	4,16	6,44	0,64	0,66	0,88	4,70
SiO <sub>2</sub>									1,23		
Li <sub>2</sub> O										4,68	
Na <sub>2</sub> O											3,51
K <sub>2</sub> O											
MgO											
CaO										2,81	
StrO								0,90			
BaO									1,37	1,87	
ZnO								4,16	4,30	12,15	
PbO											4,81
ZrO <sub>2</sub>								4,69	6,60		9,61
ZrO <sub>2</sub>								4,30	3,14		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											
W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
TiO <sub>2</sub>										3,27	9,61
GeO <sub>2</sub>											
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
nd	1,7371	1,7570	1,7291	1,7588	1,7392	1,7484	1,7391	1,7459	1,7356	1,7233	1,7702
Vd	54,4	53,6	53,7	53,6	55,1	54,9	55,5	52,3	53,2	53,9	51,2

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.50	29.35	35.93	26.42	27.00	32.01	28.67	26.89	24.04	34.21	24.88
B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.82	39.09	35.72	47.17	39.70	37.00	47.91	42.38	37.42	39.55	37.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.42	9.54	6.61	7.29	13.50	1.41	12.52	11.52	14.56	11.99	14.90
P	5.04	4.07	3.31	4.64	4.35	0.55	2.14	0.69	0.75	0.64	0.63
SiO <sub>2</sub>						1.88			2.14		
Li <sub>2</sub> O	1.63										
Na <sub>2</sub> O											
K <sub>2</sub> O											
MgO	2.45							4.80			
CaO			4.73	1.82							
SiO				6.37			2.01		1.03	0.90	0.97
B <sub>2</sub> O		7.34	6.61			6.03	4.11		5.54	4.16	5.20
ZnO											
PbO		9.54			9.00	21.66	4.78		4.69	4.50	5.57
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									5.94	4.50	5.57
ZrO <sub>2</sub>									9.33		10.98
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.09			10.93							
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		3.67									
WO <sub>3</sub>	4.09	1.47			8.10						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					2.70						
TiO <sub>2</sub>											
GeO <sub>2</sub>								14.41			
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			10.40								
nd	1.7523	1.6998	1.7233	1.7145	1.7595	1.7369	1.7387	1.7674	1.7869	1.7481	1.80614
vd	51.8	58.8	56.8	55.8	50.2	53.0	53.8	52.2	46.7	52.3	45.9

10- 13.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1

5

10

15

20

Beispiel Nr.	23	24	25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.28	23.94	30.82
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.34	42.75	39.09
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.37	11.53	9.54
F	3.45	3.54	4.07
SiO <sub>2</sub>	0.41		
Li <sub>2</sub> O	0.54	0.54	
Na <sub>2</sub> O		1.56	
K <sub>2</sub> O		1.44	
MgO	0.82	0.82	
CaO	0.61	0.94	
SrO	2.12		
BaO	0.46	0.62	
ZnO	1.43	4.05	7.34
PbO		1.60	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.20	3.20	9.54
ZrO <sub>2</sub>	1.05		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.01	1.36	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			3.67
WO <sub>3</sub>	1.36	1.36	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
TiO <sub>2</sub>		1.09	
GeO <sub>2</sub>		3.20	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
nd	1.7341	1.7486	1.7001
vd	53.6	52.3	58.9

25 Gemäß der vorliegenden Erfindung kann optisches Glas  
mit einem hohen Brechungsindex und niedriger Streuung,  
insbesondere optisches Glas mit einem Brechungsindex  
(nd) von 1,69 bis 1,81 und einer Abbe'schen Zahl (vd)  
von 45 bis 59 stabil im industriellen Maßstab herge-  
30 stellt werden.

35